Die Harzsäuren
des
deutschen Kiefernterpentins.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der
Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Ritter
aus Crawinkel in Thüringen

Göttingen 1925

Druck von Bernhard Vopelius, Jena

Diese Arbeit wurde im allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Wienhaus von Juli 1922 bis Februar 1925 ausgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1925.
Referent: Herr Prof. Dr. A. Windaus.
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Wienhaus.

Meinem lieben Vater
in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0170

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Zur Geschichte der Chemie des Kiefernharzes 7

B. Eigene Versuche, ihre Deutung und Vergleich mit den Ergebnissen früherer Harzarbeiten 13

I. Zerlegung des Kiefernterpentins in seine Bestandteile 13

II. Darstellung kristallisierter Säuren durch fraktionierte Kristallisation . . 16

a) Ursprüngliche Säure 16

b) Sylvinsäure (Produkt der Isomerisation durch Salzsäure) 20

c) Säure aus dem Vakuumdestillat 22

III. Hydrierungen 24

1. Messende Hydrierung der „A-Fraktionen" der 24

a) Ursprünglichen Säure (unabsichtlich isomerisiert) 24

b) Sylvinsäure 25

c) Säure des Vakuumdestillates 25

2. Messende Hydrierung der Rohsäuren 26

a) Ursprüngliche Säure 26

b) Sylvinsäure 29

c) Säure des Vakuumdestillates 29

3. Hydrierung der Rohsäuren unter starkem Druck und fraktionierte Kristallisation der Produkte 30

a) Ursprüngliche Säure (Nachweis der Dextropimarsäure als Dihydroverbindung) 30

b) Sylvinsäure 31

IV. Untersuchung der Methylester 31

1. aus den A-Fraktionen der 31

a) Ursprünglichen Säure 31

b) Sylvinsäure 32

c) Säure aus dem Vakuumdestillat 32

2. aus den Hydrierungsprodukten der 33

a) Ursprünglichen Säure 33

b) Sylvinsäure 33

c) Säure des Vakuumdestillates 34

3. aus Dihydrodextropimarsäure 34

V. Anlagerung von Sauerstoff mittels Benzopersäure an die Ester der . . 35

a) Ursprünglichen Säure 35

b) Sylvinsäure 36

c) Säure aus dem Vakuumdestillat 36

VI. Anlagerung von Ozon an den Ester der ursprünglichen Säure 37

VII. Zusammenfassung der Ergebnisse 37

A. Zur Geschichte der Chemie des Kiefernharzes.

Im Jahre 1814 erhielt J. F. Ries[1]) als erster eine kristallisierte Harzsäure, und zwar aus dem Kiefernharz. Er schreibt darüber wörtlich: „Das gemeine weiße Pech, Pix alba, welches bei dem Absondern des Terpenthins aus den Ausflüssen der Pechtanne, Pinus sylvestris, gewonnen wird, gibt, in Alkohol von 34—36° Baumé aufgelöst, unter begünstigenden Umständen mit Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure niedergeschlagen, Krystalle, welche öfters von ausnehmender Größe sind, so daß ich bereits einen ganz freistehenden Krystall von einem Zoll Länge erhalten habe."

O. Unverdorben[2]) schied aus einem Harz von Pinus sylvestris aus der Provinz Sachsen in wechselnden Mengenverhältnissen zwei Säuren ab, die er „Sylvinsäure" und „Pininsäure" nannte. Die letztere war amorph und nach späteren Ergebnissen vermutlich ein Autoxydationsprodukt.

Nach H. Ducommun[3]) hat man einen Unterschied zu machen zwischen Stamm- und Wurzelharz. Er stellte nämlich im Stammharz von Pinus sylvestris aus dem Berner Jura „Pimarsäure", im Wurzelharz aber „Abietinsäure" fest. Beide Säuren unterschieden sich in ihrem Verhalten gegenüber Ammoniak, indem die Abietinsäure eine amorph bleibende, gelatinöse Seife, Pimarsäure hingegen ein sehr schön kristallisierendes, saures Ammonsalz gab[4]). Letztere glich darin der von Laurent zuerst abgeschiedenen Säure aus der Seestrandkiefer, Pinus maritima P.

---

[1]) Jahrb. d polytechn. Inst. Wien I, 435 [1824]. Ber. vom März 1819.

[2]) Pogg. Ann XI, 27, 230 und 293 [1827].

[3]) Dissertation Bern 1885: Étude sur les acides cristallisables des Abiétinées. Vgl. P. Perrenoud, Ch. Ztg. 9, 1590 [1885].

[4]) Ueber den Unterschied zwischen Pimar- und Abietinsäure vgl. auch A. Vesterberg, B. 38, 4126 [1905].

Mehrere bemerkenswerte Arbeiten stammen von W. Schkateloff[1]). Aus dem russischen Terpentin von Pinus sylvestris[2]) erhielt er durch Behandlung mit 50—60-proz. Alkohol und Umkristallisieren des Rückstandes die „α-Sylvinsäure" mit dem Smp. 143—144° und $[\alpha]_D = -73{,}67°$. Die Analysenergebnisse stimmten nur wenig auf die von Schkateloff abgeleitete Formel $C_{40}H_{58}O_5$; offenbar waren die Präparate bereits audoxydiert. Aus dem Natriumsalz wurden das Silbersalz $C_{20}H_{29}O_2Ag$ und die entsprechenden Barium-, Calcium- und Kupfersalze dargestellt. Aus den Analysen folgerte er, daß die „α-Sylvinsäure" das Anhydrid der Säure sei, welche den Salzen zugrunde liege: $C_{40}H_{58}O_5 + H_2O = 2\,C_{20}H_{30}O_3$. Dieser Formel entsprach auch der aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhaltene Aethylester $C_{20}H_{29}O_3 \cdot C_2H_5$, ein dickes zähes Oel, das über 360° unter Wasseraustritt destillierte; das Destillat schien nach der Analyse ein neuer Ester $C_{20}H_{27}O_2 \cdot C_2H_5$ zu sein. Bei der Behandlung mit Salzsäure wurde die „α-Sylvinsäure" umgelagert in die isomere „β-Sylvinsäure" von Smp. 160° und $[\alpha]_D = -92{,}5°$, deren Analyse auf die falsche Oxyformel $C_{40}H_{58}O_5$ stimmte. Aus ihrer Mutterlauge ließ sich noch eine rechtsdrehende „d-Sylvinsäure" vom Smp. ⁄ und $[\alpha]_D = +78°$ gewinnen. Durch Destillation sowohl der „α-" als auch der „β-Säure" erhielt Schkateloff die „γ-Sylvinsäure", die bei 179—180° schmolz und optisch inaktiv war. Gleichartige Behandlung der Terpentine von Pinus maritima, taurica und strobus führte zu kristallinischen Säuren, die allem Anschein nach mit α-, β- bzw. γ-Sylvinsäure identisch waren.

In den Bereich der vergleichenden Untersuchung sehr vieler Harze bezog A. Tschirch gemeinsam mit B. Niederstadt[3]) das Harz von Pinus sylvestris ein, das aus Helsingfors erhalten wurde. Als Produkte der trocknen Destillation stellten sie neben Harzölen eine geringe Menge Bernsteinsäure fest. Durch Ausschütteln des Harzes mit einprozentiger Sodalösung und zwölfmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gewannen sie zu 1,5% die „Silveolsäure" vom Smp. 138°, von der angegeben wird, sie sei optisch inaktiv, nicht durch Bleiazetat fällbar, nicht mit Abietinsäure identisch, und nach $C_{14}H_{20}O_2$ zusammengesetzt. Die Hauptmenge der Harzsäuren, etwa 50—60%, war amorph und wurde durch

[1]) J. russ. **20**, 477 [1888]; B. **21**, Ref., 615 [1888]; C. 1889 I, 106 Kurze Wiedergabe des Inhalts weiterer Veröffentlichungen in russischen Zeitschriften durch W. Fahrion, Z. ang **15**, 84 [1902]. Le Moniteur Scientifique de Quesneville **22**, 217 u. 548 [1908]; siehe auch St. Leskiewicz, J. pr **189**, 403 [1910]

[2]) A. Tschirch bezweifelt, daß der von Schkateloff untersuchte Terpentin wirklich von Pinus sylvestris stammte (A. Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2 Aufl. 1906, S. 590.

[3]) Arch. d. Pharm. **239**, 167 [1901].

Bleiazetat in eine fällbare „α-Silvinolsäure“ $C_{15}H_{26}O_2$ vom Smp. 90° und eine nicht fällbare „β-Silvinolsäure“ $C_{14}H_{24}O_2$ vom Smp. 95° zerlegt. Das nach Abdestillieren des ätherischen Oeles zurückbleibende „Silvoresen“ vom Smp. 58—60° war nicht in analysenreiner Form zu gewinnen. Das ätherische Oel, etwa 15% des Kiefernharzes, ging bei 155—163° über und hatte bei 15° die Dichte 0,840.

A. Vesterberg[1]) untersuchte das Harz von Pinus sylvestris aus den Waldungen zwischen Ulluna und Upsala. Die alkoholische Lösung gab im Laufe mehrerer Wochen „eine wenig bedeutende Abscheidung von kristallinischen Harzsäuren“, aus denen sich nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methylalkohol und weiterer Reinigung über das kristallisierte Natriumsalz Dextropimarsäure vom Smp. 208—209° und $[\alpha]_D = +53{,}76°$ gewinnen ließ, wie sie Vesterberg vorher im Galipot aufgefunden hatte. Pinus sylvestris ist deshalb mit Sicherheit zu den Coniferen zu rechnen, die Dextropimarsäure produzieren.

Im Jahre 1909 wurde durch W. Fahrion[2]) einiges über die Bestandteile eines technischen Produktes aus der Kiefer, das sog. Tallolja (Kiefernöl) bekannt, das auch das Ausgangsmaterial für die später zu besprechende Arbeit von O. Aschan und A. Virtanen bildete. Es ist im Wesentlichen eine Harzseife, die sich beim Eindampfen der „Schwarzlauge“ vom Aufschluß des Holzes nach dem Sulfat-(Natron-)verfahren abscheidet und auf Zusatz von Schwefelsäure oder Natriumbisulfat halbfeste und feste Harz- und Fettsäuren gibt. Nach dem Behandeln dieses Produktes mit überschüssigem alkoholischen Kali erhielt W. Fahrion 84,8% Harzsäuren, 8% Oxysäuren und 7% Unverseifbares. Nach der Molekulargewichtsbestimmung hatten die Harzsäuren die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Der Aethylester $C_{19}H_{29} \cdot COO \cdot C_2H_5$ soll sich beim Auflösen des „Tallolja“ in alkoholischer Schwefelsäure als Oel abscheiden.

St. Leskiewicz[3]) verarbeitete einen aus den Wäldern von Skiernewice gewonnenen Terpentin von Pinus sylvestris und das daraus erhaltene Kolophonium. Durch Umkristallisieren aus Aceton und Alkohol, wobei eine Temperatur von 60° nicht überschritten wurde, erhielt er die sog. „Sapinsäuren“[4]), von denen die aus dem Terpentin gewonnene den Smp. 142—144° und $[\alpha]_D = -105{,}3°$

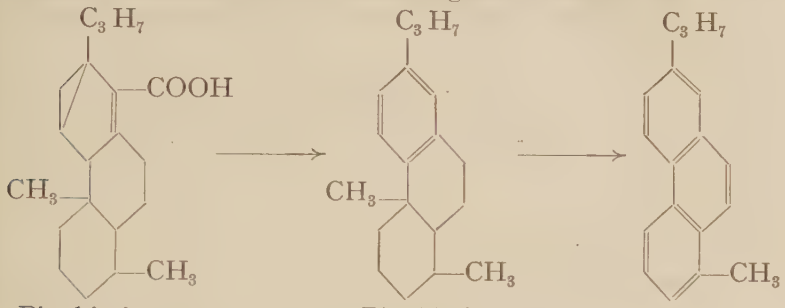
[1]) B **38**, 4125 [1905].
[2]) Z. ang. **22**, 582 [1909].
[3]) J. pr. **189**, 403 [1910].
[4]) Diesen Namen für ursprüngliche Harzsäuren wandten zuerst Klason und Köhler an (J. pr. **73**, 337 [1906].

hatte, während die aus dem Kolophonium erhaltene den Smp. 144—146° und $[\alpha]_D = -35{,}16°$ aufwies. Die Drehung ging also bei der Destillation stark zurück, wie an anderen Harzen schon Cailliot[1]), Klason und Köhler[2]) und am Kiefernharz auch Schkateloff[3]) festgestellt hatten. Kristallisierte Salze der Sapinsäuren, deren Analysen auf $C_{20}H_{30}O_2$ stimmten, konnten nicht hergestellt werden. Die Sapinsäuren ergaben in Eisessig, aber auch in anderen Lösungsmitteln, z. B. Methyl- und Aethylalkohol, mit wenig Salzsäure versetzt, die linksdrehende „Sylvinsäure" vom Smp. 171—172° und $[\alpha]_D = -104{,}2°$, der nach der Analyse ebenfalls die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zukam. Sie bildete gut kristallisierte neutrale Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze. Ueber das Natriumsalz gelang es dem Verfasser überhaupt erst zu der reinen Säure mit dem konstanten Drehvermögen zu kommen. Bei der Destillation sowohl der Sylvinsäure wie auch der Sapinsäure unter gewöhnlichem Druck erhielt Leskiewicz neben Zerfallsprodukten „Kolophonsäuren", die nach Umkristallisieren aus Eisessig und Alkohol und Reinigung über die kristallisierenden Natriumsalze bei 191—192° bzw. 190,5—192° schmolzen und $[\alpha]_D = -56{,}13$ bzw. $-55°$ zeigten. Auch hier wurden kristallisierte Alkalisalze erhalten, und die Verbrennungen ergaben die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Schkateloffs Behauptung, daß aus „α"- und „β-Sylvinsäure" ein und dieselbe „γ-Sylvinsäure" (identisch mit Laurents „Pyromarsäure") entsteht, stimmt also mit Leskiewicz's Versuchsergebnissen überein.

Die von O. Aschan[4]) teilweise mit seinem Schüler A. J. Virtanen angestellten Untersuchungen betreffen die „Pinabietinsäure" aus finnischem Kiefernöl, einem technischen Nebenprodukt der Zellulosegewinnung, das vorhin bei Fahrions Arbeit schon besprochen wurde. Die Harzsäure wurde umständlich gereinigt, bis sie einheitlich erschien, und hatte dann den Smp. 182—183° und $[\alpha]_D = -30{,}65°$ in absolutem Alkohol. Die Säuren von Levy[5]) und Johansson[6]) aus amerikanischem Kolophonium mit dem Smp. 182° bzw. 168—173° und $[\alpha]_D = -28{,}6°$ sind wahrscheinlich mit ihr identisch. Molekulargewicht und Analyse stimmten auf $C_{20}H_{30}O_2$. Die Pinabietinsäure vermochte zwei Mol Bromwasserstoff aufzunehmen und eine Dihydrodibromsäure vom Smp. 188—192° zu bilden, während sie bei der Hydrierung mit Platin nach Willstätter-Fokin nur eine Molekel Wasserstoff zur

[1]) Bull. Soc. Chim. [N. S.] **21**, 387 [1874].
[2]) J. pr. **73**, 337 [1906].
[3]) Le Moniteur Scientifique de Quesneville **22**, 217 [1908].
[4]) A. **424**, 117 [1921]; B. **54**, 867 [1921]; B. **55**, 2944 [1922].
[5]) Z. ang. **18**, 1739 [1905]; B. **40**, 3659 [1907]; B. **42**, 4305 [1909].
[6]) Ark. f. Kemi, Mineral. och. Geol., Bd. VI, Nr. 19 [1917].

Dihydrosäure vom Smp. 170—175° addierte; dieses verschiedene Verhalten gegen Bromwasserstoff und Wasserstoff ließ darauf schließen, daß in der Molekel neben einer Aethylenbindung noch ein gegen Säuren unbeständiger Dreiring vorhanden war. Die Molekularrefraktion der Ester bestätigte diese Ansicht. Da bei der Vakuumdestillation des Säurechlorids unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Salzsäure der Kohlenwasserstoff Pinabietin $C_{19}H_{28}$ und daraus beim Erhitzen mit Schwefel Reten entstand, so nahm Virtanen für die Säure folgende Struktur an:



Pinabietinsäure — Pinabietin — Reten

Danach liegen die COOH-Gruppe, Aethylenbindung und der Dreiring in einem Sechsring, an dem sich auch die Isopropylgruppe befindet, deren Ort mit der Struktur des Retens bewiesen ist. Aber es ist weder die gegenseitige Lage der genannten drei Gruppen bzw. Bindungen zur Isopropylgruppe, noch die Stellung der einen CH_3-Gruppe endgültig bewiesen. Nur in einem Punkte scheinen zunächst noch Pinabietinsäure und Levys Abietinsäure voneinander verschieden zu sein; nach Levy gibt die Abietinsäure bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine kristallisierte Tetrahydroxyverbindung $C_{20}H_{30}O_2(OH)_4$, während es Virtanen trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, ein entsprechendes Produkt zu erhalten. Der Unterschied kann nach Aschan nur darauf zurückzuführen sein, daß die von Levy verwandte Säure „Sylvinsäure im Sinne von Wienhaus[1])“ enthielt, von der nachgewiesen ist, daß sie zwei Aethylenbindungen enthält und in guter Ausbeute die kristallisierte Tetrahydroxyverbindung gibt[2]). Im übrigen stellte Aschan aus der Pinabietinsäure das Nitrosochlorid $\begin{matrix} HON \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C_{19}H_{28}\cdot COOH$, Smp. 140°, das

[1]) Z. ang. **34**, 256 [1921].

[2]) Dissertation Engelhardt, Göttingen 1924 „Zur Kenntnis des deutschen Fichtenharzes“.

Nitrosit $\begin{matrix} HO \\ O_2N{-}O \end{matrix}\!\!>\!C_{19}H_{28} \cdot COOH$ Sinterungspunkt 75—76° (oberhalb dieses Punktes Zersetzung) und das Nitrosat $\begin{matrix} ON \\ O_2N{-}O \end{matrix}\!\!>\!C_{19}H_{29} \cdot COOH$ vom Sinterungspunkt 72° dar und konnte aus der nach Levy dargestellten Abietinsäure ebensolche Anlagerungsverbindungen von gleichen Eigenschaften gewinnen. In den Mutterlaugen der Pinabietinsäure fand er die sog. Kolophensäuren der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}O_4$, deren Natriumsalze gelb und leicht in Wasser löslich waren. Während die Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung ihrer Natriumsalze gefällt wurden, blieben die der Kolophensäuren in Lösung. Nach den bisher vorliegenden Angaben muß man aber bezweifeln, daß die Kolophensäuren einheitliche Verbindungen sind.

1922 erschien eine unter Leitung von K. G. Jonas ausgeführte Dissertation von G. Locker[1]) „Ueber die Bestandteile des Balsamharzes der Weißkiefer (P. sylvestris)". Er schüttelte den Balsam, der in der Umgebung Breslaus gesammelt war, mit 5proz. Kalilauge aus (ohne Anwendung höherer Temperatur) und trennte so die Harzsäure vom ätherischen Oel. In diesem wies er Pinen und Nopinen $C_{10}H_{16}$ und einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{26}O$ (0,1% des Balsams) nach. Er erhielt außerdem die bisher noch nicht aufgefundenen Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{30}$ und $C_{20}H_{32}$, deren Gemisch (etwa 0,06%) den $Sdp._{19} = 201—209°$ aufwies, sowie den dickflüssigen Aldehyd Abietinal $C_{20}H_{30}O$ (0,7—0,8%) vom $Sdp._{17} = 232—234°$ und über die Phtalestersäure den festen, aber amorphen Alkohol Abietinol $C_{20}H_{32}O$ (0,3—0,4%) vom $Sdp._{18} = 239—245°$, der sich als identisch erwies mit dem Produkte der Reduktion des Abietinals durch Natrium und Amylalkohol. Der Aldehyd ergab ein Semikarbazon vom Smp. 203—205°, aus dem nach der Methode von Wolf der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ vom $Sdp._{12} = 198—202°$ gewonnen wurde, der bei der Hydrierung mit Platin in $C_{20}H_{36}$ überging. Aus der wäßrigen alkalischen Lösung des Balsams wurden die Harzsäuren mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, nach der Methode von Tschirch mit Bleiazetat zerlegt, weiterhin aus Alkohol umkristallisiert und über die Methylester und Natriumsalze (Ausfällung durch Kohlendioxyd usw. nach Aschan) gereinigt. So ergaben sich eine „α_1-Abietinsäure" vom Smp. 180°,

[1]) Dissertation Breslau 1922; Z. ang. 36, 592 [1923].

$[\alpha]_D = +52{,}15^0$ und neben ihr eine amorphe „α_2-Säure", deren $[\alpha]_D = +13{,}25^0$ betrug, ferner eine „β-Abietinsäure vom Smp. 160—163°, $[\alpha]_D$ — 13,67° und eine „γ-Abietinsäure" vom Smp. 160—162° und $[\alpha]_D$ — 34,18°. Die Methylester dieser Säuren entstanden aus den Silbersalzen mit Methyljodid, den Kaliumsalzen mit Dimethylsulfat oder durch längeres Kochen der freien Säuren mit methylalkoholischer Salzsäure. Die Hydrierung dieser Ester mit Platin in Aether ergab Dihydro-, die des γ-Esters hingegen eine Tetrahydroverbindung. Bei der Reduktion mit Natrium nach Bouveault gingen die Ester in Abietinole $C_{20}H_{32}O$ und diese bei der Oxydation mit Chromsäure in Abietinale über. Durch Erhitzen der Abietinsäuren im Rohr entstanden neben Gasen und Wasser die Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{26}$ und $C_{20}H_{28}$. Abietin $C_{19}H_{28}$ wurde aus Abietinsäurechlorid durch Vakuumdestillation erhalten und mit Platin als Katalysator in Dihydro- und Hexahydroabientin $C_{19}H_{30}$ bzw. $C_{19}H_{34}$ übergeführt.

Das Terpentinöl der Kiefern bayrischer Wälder untersuchte F. Henrich[1]). Auf diese Arbeit komme ich gleich zurück und werde auch bei der Besprechung meiner eigenen Versuche noch verschiedene Angaben der bereits genannten Autoren zum Vergleich heranziehen.

B. Eigene Versuche, ihre Deutung und Vergleich mit den Ergebnissen früherer Harzarbeiten.

I. Zerlegung des Kiefernterpentins in seine Bestandteile.

Zu meinen Untersuchungen verwendete ich einen frischen Terpentin von Pinus sylvestris (Kiefer, Föhre) aus der Oberförsterei Bralitz bei Oderberg in der Mark Brandenburg, der von der deutschen Harzgesellschaft durch Herrn Forstmeister a. D. Dr. Kienitz Herrn Prof. Dr. Wienhaus zur Verfügung gestellt

---

[1]) Z. ang. **34**, 363 [1921].

war. Für die Ueberlassung reichlicher Mengen des sehr reinen Materials möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Der Terpentin war eine aromatisch riechende, weiße, von mikroskopischen Kriställchen durchsetzte Masse, die ein Gemisch von Harzsäure und Terpentinöl darstellte. Sie enthielt als Fremdbestandteile nur vereinzelte Nadeln und Rindenstückchen. Zur Bestimmung der optischen Drehung wurde 1,00 g Substanz auf 10 ccm in Aether gelöst: $\alpha_D = -6^0 42'$; $[\alpha]_D = -67{,}0^0$ [1]). Nachdem durch Verrühren einer Probe mit wenig Methylalkohol und scharfes Absaugen das ätherische Oel mit den in ihr gelösten Harzbestandteilen entfernt war, zeigte der feste Rückstand (Rohsäure) $[\alpha]_D = -89{,}67^0$).

Aus 800 g Kiefernterpentin erhielt ich durch Destillation mit Wasserdampf 160 g, d. i. 20% Terpentinöl von $d_{20} = 0{,}861$; $\alpha_D = +20^0 53'$; $[\alpha]_D = +24{,}25^0$.

Es wurde über Natrium fraktioniert destilliert.

Tabelle I.

Fraktion	Prozent-Gehalt	d_{20}	α_D	$[\alpha]_D$
155—160°	27,5	0,8605	+24,85°	+28,88°
160—163°	55,4	0,8610	+21,30°	+24,74°
163—166°	9,4	0,8630	+16,47°	+19,08°
166—170°	5,0	0,8640	+12,03°	+13,92°

Die erste Fraktion zeigte $n_D^{20} = 1{,}46820$

$C_{10}H_{16}F$, Vierring (o,4) Mol. Refr. ber. 43,91
gef. 43,97.

Diese Konstanten entsprechen den von O. Wallach [2]) angegebenen für α-Pinen: Kp. 155—156°, $d_{20} = 0{,}858$, $n_D^{21} = 1{,}46553$, M — 43,86. Bei der weiteren Destillation des Kolbenrückstandes (2,7%) trat Zersetzung ein. F. Henrich [3]) erhielt aus Föhrenbalsam, der zu verschiedenen Jahreszeiten in der Erlanger Umgebung gesammelt war, 20—24% Rohterpentinöl mit einem Maximaldrehvermögen von +28,14°. In der bei 160—170° siedenden Fraktion wies er α- und β-Pinen nach durch Ueberführung in Pinon- bzw. Nopinsäure bei der Behandlung mit Permanganat.

---

[1]) Bei den noch folgenden optischen Bestimmungen wurden gleichfalls immer 1,00 g Subst. auf 10 ccm in Aether gelöst, soweit nicht anders angegeben ist.

[2]) Terpene und Campher, 2. Aufl. 1914, S. 236; A. 258, 344 [1890].

[3]) Z. ang. 34, 363 [1921].

Für die weitere Untersuchung entfernte ich aus 3 kg Terpentin durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck (30—40 mm) das Terpentinöl, das in eisgekühlter Vorlage aufgefangen wurde. Da bei der 50° nicht übersteigenden Temperatur im Kolben der Harzrückstand vorzeitig erstarrte, so ging zunächst nur der kleinere Teil des Terpentinöls heraus; es mußte nun erst Harzsäure abgeschieden werden, dann konnte aus der Mutterlauge das übrige Terpentinöl abgeblasen werden. Zunächst stellte ich an einer Probe fest, daß der weiße Harzrückstand (bis auf das eingeschlossene Wasser) sich restlos in Petroläther löste, also keine Autoxydationsprodukte enthielt, die hätten entfernt werden müssen, damit sie die Ausbeute an kristallisierter Harzsäure nicht schädigten. Um das Wasser, sowie die spärlich vorhandenen Rindenstückchen aus der zähen Emulsion zu entfernen, wurde der gesamte Rückstand mit Aether behandelt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbad vom Aether befreit. Die so gereinigte orange-gelbe Masse schied im Laufe einiger Tage bei mehrfachem Umrühren reichlich Kristalle ab. Eine Probe wurde auf dem Saugfilter mit etwas Methylalkohol gewaschen; sie zeigte Smp. 135—138° und $[\alpha]_D = 95{,}0°$. Da die freiwillig aus dem Terpentin abgeschiedene Rohsäure nicht stärker nach links gedreht hatte (s. S. 14), so war offenbar durch die milde Behandlung mit Wasserdampf im Vakuum die Harzsäure noch nicht verändert worden[1]).

Die Mutterlauge der Kristallabscheidung wurde abgegossen und nochmals mit Wasserdampf unter vermindertem Druck behandelt, wobei entsprechend dem eben Gesagten die Hauptmenge des Terpentinöls überging. Der Harzrückstand wurde wieder in Aether gelöst, über Calciumchlorid getrocknet, vom Aether befreit, und zu der schon abgeschiedenen Kristallmasse hinzugegeben. Es trat wieder reichlich Kristallisation ein. Diese zweite Abscheidung wies $[\alpha]_D = -72{,}5°$ auf.

Die zweite Mutterlauge wurde abermals in gleicher Weise mit Wasserdampf behandelt, um die letzten Spuren Terpentinöl zu beseitigen, und gab dann eine dritte Kristallisation von $[\alpha]_D = -45{,}0°$.

Nach inniger Durchmischung der drei Kristallabscheidungen samt letzter Mutterlauge wurde ein Teil von dieser Gesamtheit der Harzsäuren ($[\alpha]_D = -79{,}83°$) ohne weiteres als „Ursprüngliche

[1]) Wie stark die Harzsäure an Drehungsvermögen beim Erhitzen einbüßt, zeigt der Abschnitt Vakuumdestillat, S. 22.

Säure“ untersucht, ein zweiter auf „Sylvinsäure“ verarbeitet und ein dritter im guten Vakuum destilliert.

Das aus 3 kg Terpentin schließlich gewonnene ätherische Oel machte im ganzen nur 13,7 % aus (gegenüber den 20 % des früheren Versuches ohne Vakuum) und zeigte $d_{16} = 0{,}860$ und $[\alpha]_D = +23{,}84°$.

II. Darstellung kristallisierter Säuren durch fraktionierte Kristallisation.

a) Ursprüngliche Säure.

250 g der Kristallmasse, deren Darstellung im Vorhergehenden beschrieben ist, wurden nach einem von Herrn Prof. Wienhaus an anderen Harzen schon erprobten Schema der fraktionierten Kristallisation unterworfen:

Durch scharfes Absaugen der Kristallmasse erhielt ich eine Rohkristallisation I, die, nachdem ihr Schmelzpunkt und ihr Drehungsvermögen bestimmt waren, in Methylalkohol gelöst wurde (1 ccm pro 1 g). Aus der Lösung kristallisierte eine Zwischenfraktion I*, auf deren Untersuchung verzichtet wurde. Wiederum in Methylalkohol (diesmal 2 ccm pro 1 g) gelöst, ergab sie eine Fraktion A. Diese wurde nach Ermittelung ihrer physikalischen Daten in der gleichen Weise weiter umkristallisiert (A^1, A^2, A^3 usw.), bis Schmelzpunkt und Drehung konstant blieben. Das Filtrat von I, also der flüssige Teil des terpentinölfreien Harzes, schied erst nach langer Zeit noch etwas Kristallmehl aus.

Aus dem zur Hälfte eingeengten Filtrat der Zwischenfraktion I* entstand eine Zwischenfraktion II*, die im Filtrat von A gelöst wurde, das wieder zur Hälfte vom Methylalkohol befreit war. Es kristallisierte eine Fraktion B, die durch weiteres Lösen in den entsprechenden, zur Hälfte eingeengten Filtraten von A^1, A^2, A^3 . . . die Fraktionen B^1, B^2, B^3 usw. ergab.

Nach dem Abdestillisieren der Hälfte Methylalkohol wurde aus der Mutterlauge von II* eine Zwischenfraktion III* erhalten. Sie ergab nach dem Lösen in dem zur Hälfte eingeengten Filtrat von B eine Fraktion C, die schließlich durch Auflösen in den gleichfalls zur Hälfte vom Methylalkohol befreiten Filtraten von B^1, B^2, B^3 . . . die Fraktionen C^1, C^2, C^3 usw. entstehen ließ.

In der Tabelle II sind die Ausbeuten, Schmelzpunkte und optischen Drehwerte der einzelnen Fraktionen angegeben.

Tabelle II.

	Roh-kristall I	Fraktionen A	B	C	Fraktionen A^1	B^1	C^1
Gewichts %	77,2 %	16,8	16,4	12,8	12,8	13,2	12,0
Smp.	137 -141°	140 145°	155 158°	130 140°	142 143°	155–160°	138–147°
$[\alpha]_D$	− 79,83°	69,0°	60,06°	− 29,0°	− 69,0°	− 65,06°	− 39,5°

	Fraktionen A^2	B^2	C^2	Fraktionen A^3	B^3	C^3
	7,2	13,2	8,0	4,8	11,6	7,2
	152 156°	162–166°	156 -160°	160 164°	164 167°	160 -165°
	− 70,5°	− 79,83°	− 69,66°	− 89,5°	− 85,5°	− 76,83°

	Fraktionen A^4	B^4	C^4	Fraktionen A^5	B^5	C^5
	3,6	9,2	6,8	2,8	7,6	6,4
	164–168°	165 168°	160–164°	166 170°	167 170°	164 168°
	− 95,66°	− 91,66°	− 80,5°	−103,33°	− 97,33°	− 86,5°

	Fraktionen A^6	B^6	C^6	Fraktionen A^7	B^7	C^7	C^8
	2,0	5,6	5,2	1,2	5,2	4,8	4,0
	168 171°	167 -171°	164–169°	168–171°	167–171°	166–171°	167–171°
	−105,33°	− 102,5°	− 93,33°	−105,33°	− 102,8°	− 95,0°	- 95,5°

Tabelle III.

	Roh-kristall. I	Fraktionen A	B	C	Fraktionen A^1	B^1	C^1
Gewichts %	35,0	21,0	3,5	2,75	10,5	4,75	4,12
Smp.	153 160°	162–167°	156 160°	152–160°	163–167°	158–165°	156 161°
$[\alpha]_D$	−59,5°	−75,17°	−65,01°	−41,0°	-83,5°	−70,33°	−53,0°

	Fraktionen A^2	B^2	C^2	Fraktionen A^3	B^3	C^3
	7,75	6,25	4,5	4,75	7,75	4,25
	164 168°	162 166°	157 162°	166–169°	164–167°	161 -165°
	−93,0°	−80,16°	−62,5°	−91,14°	−86,33°	-75,66°

	Fraktionen A^4	B^4	C^4	Fraktionen A^5	B^5	C^5
	2,5	8,25	3,5	1,75	6,25	5,25
	168–171°	165–169°	163 167°	168–171°	165–170°	163- 167°
	−100,16°	−91,17°	−77,83°	−102,33°	−95,0°	−84,33°

	Fraktionen A^6	B^6	C^6	Fraktionen A^7	B^7	C^7
	1,5	4,25	6,5	—	3,5	5,25
	168 171°	166–170°	164–168°	—	166–170°	164–168°
	−102,0°	−100,83°	−87,0°	—	−100,85°	−87,5°

Tabelle IV.

	Roh-kristall. I	Fraktionen A	B	C	Fraktionen A^1	B^1	C^1
Gewichts %	62,0	34,0	10,0	4,8	28,0	12,0	5,2
Smp.	150–160°	165–170°	156–159°	145–150°	169–175°	157–160°	147–150°
$[\alpha]_D$	−26,0°	−50,1°	−34,0°	−18,67°	—	—	—

	Fraktionen A^2	B^2	C^2	Fraktionen A^3	B^3	C^3
	21,2	12,0	5,2	17,2	16,0	6,0
	—	—	—	175–179°	159–163°	150–154°
	—	—	—	−62,83°	−42,5°	−22,33°

	Fraktionen A^4	B^4	C^4	Fraktionen A^5	B^5	C^5
	14,0	14,0	7,6	10,0	17,2	7,2
	—	—	—	181–185°	162–165°	—
	—	—	—	−69,5°	−55,67°	—

Fraktionen A^6	B^6	C^6	Fraktionen A^7	B^7	C^7	B^8	C^8
7,2	16,0	9,5	—	13,6	10,0	8,0	14,0
181–185°	—	—	—	168–171°	159–163°	168–171°	160–164°
−69,5°	—	—	—	−65,17°	−50,0°	−68,33°	−51,0°

In gleicher Weise wurde die fraktionierte Kristallisation der Sylvinsäure (Tabelle III) und der Säure aus dem Vakuumdestillat (Tabelle IV) durchgeführt, nur wurden bei der letzteren nicht für sämtliche Fraktionen mehr die Daten ermittelt.

b) Sylvinsäure (Produkt der Isomerisation durch Salzsäure).

800 g der aus dem Terpentin erhaltenen rohen Kristallmasse wurden auf dem Wasserbad in 500 ccm Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich Kristalle ab vom Smp. 153—160° und $[\alpha]_D$ — — 59,66°.

Die Hälfte wurde ganz wie die ursprüngliche Säure einer gründlichen fraktionierten Kristallisation unterworfen, deren Ergebnisse Tabelle III enthält. Ein Vergleich der Endfraktionen mit denen der ursprünglichen Säure zeigt nahezu Uebereinstimmung in Schmelzpunkt und optischer Drehung. Obendrein ergab eine Mischprobe beider Säuren keine Erniedrigung des Schmelzpunktes, und beide nahmen bei der später zu besprechenden Hydrierung mit Palladium-Tierkohle pro Molekel 4 Atome Wasserstoff auf und gaben einander ganz ähnliche Produkte. Daß durch das bloße auf dem Wasserbade bei 60—70° vorgenommene Umkristallisieren eine Umlagerung der ursprünglichen Säure stattgefunden hatte, bestätigte der folgende Versuch.

50 g des Kiefernterpentins wurden durch Verrühren mit wenig eiskaltem Methylalkohol und durch scharfes Absaugen größtenteils vom Terpentinöl befreit und dann kalt in Aceton gelöst. Nach dem Einengen der abfiltrierten schwach gelben Lösung — im Vakuum, ohne Erwärmung — erhielt ich 3 Kristallfraktionen:

Tabelle V.

Fraktion	Smp.	$[\alpha]_D$
A	139—143°	— 104,5°
B	138—142°	— 100,0°
C	136—140°	— 82,0°

Eine Isomerisation konnte hier nicht erfolgt sein, da jedes invertierende Mittel (stärkere Säuren und erhöhte Temperatur) vermieden wurde. Die Fraktion A nahm dann bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle zum Unterschied von der umgelagerten ursprünglichen Säure pro Molekel nur 2 Atome Wasserstoff auf. Auch äußerlich unterschied sich diese intakte

Säure von der wohlkristallisierten Sylvinsäure; sie bildete ein Kristallmehl oder kristallinische Krusten. Diese Form und der niedere Schmelzpunkt könnten den Anschein erwecken, es sei eine unreine Form der Sylvinsäure. Aber hiergegen spricht nicht nur das Hydrierungsergebnis, sondern auch schon der hohe Drehwert, der dem reinster Sylvinsäure fast gleichkommt. Ihre Daten kamen den folgenden der ursprünglichen Harzsäuren aus anderen Ausgangsstoffen nahe:

Tabelle VI.

Name	Ausgangsmaterial	Smp.	$[\alpha]_D$
Klason und Köhler[1])	Schwedisches Fichtenharz	144—148°	— 166°
Leskiewicz[2])	Polnisches Kiefernharz	142—144°	— 105,3°
Wienhaus und Lambrecht[3])	Deutsches Fichtenharz	145—150°	— 102,4°
Ruzicka und Schinz[4])	Züricher Fichtenharz	142—144°	— 138°
Ritter	Brandenb. Kiefernterpentin	139—143°	— 104,5°

Leskiewicz betont, daß er seine Sylvinsäure vom Smp. 171 bis 172° und $[\alpha]_D = -104{,}2°$ nur über das kristallisierende Natriumsalz habe rein erhalten können. Meine Sylvinsäure, die durch bloßes Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt war, wies schon gleich diese Konstanten auf. Trotzdem machte ich auch einen Versuch, Sylvinsäure über das Natriumsalz zu reinigen, löste deshalb 11 g Säure vom Smp. 162—165° und $[\alpha]_D = -75{,}0°$ nach Leskiewicz's Angaben in 55 ccm kochendem absol. Alkohol und fügte die entsprechende Menge heißer Natriumalkoholatlösung (0,85 g Natrium in 33 ccm absol. Alkohol) hinzu. Sofort kristallisierte das Natriumsalz in langen, feinen Nadeln aus. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert, in Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure zerlegt. Die erhaltene Säure erschien aus methylalkoholischer Lösung in unerwartet großen Kristallen, als flache Spieße, die etwa 3 cm Länge und an der Basis, wo sie zusammengewachsen waren, 1—2 cm Breite hatten, in einer Form also, wie sie bisher für Harzsäuren noch nicht beschrieben worden ist. Sie hatte sofort den Smp. 170—172° und $[\alpha]_D$ −104,0°. Umkristallisieren aus Aethylalkohol änderte die Konstanten nicht, wohl aber den Habitus der Kristalle, die nun als fünfeckige, teilweise auch dreieckige Tafeln erschienen.

---

[1]) J. pr. **73**, 337 [1906].
[2]) J. pr. **189**, 403 [1910].
[3]) Dissertation Göttingen **1920**, S. 21.
[4]) Helv. **6**[4], 662 [1923].

Die folgende Tabelle zeigt, daß die früher dargestellten Sylvinsäuren (außer Leskiewicz's und Dupont's Säure) wohl denselben oder einen nahegelegenen Schmelzpunkt, aber durchweg eine niedrigere Drehung aufwiesen.

Tabelle VII.

Name des Autors	Ausgangsmaterial	Bezeichnung der Säure	Smp.	$[\alpha]_D$
R. Maly	Amerik Kolophonium		165°	—
S. Haller[1])	Galipot	Sylvinsäure	161—162°	— 53°
W. Schkateloff[2])	Russ. Kiefernharz	β-Sylvinsäure	160°	— 92,5°
St. Leskiewicz[3])	Poln. Kiefernharz	l-Silvinsäure	170—172°	— 104,2°
F. Schulz[4])	Amerik. Kolophonium	invert. Abietinsäure	171°	— 96,8°
K Quandel[5])	Amerik. Kolophonium	Sylvinsäure	167—170°	— 89,17°
K. Senge[6])	Franz. Kolophonium	Sylvinsäure	170—171°	— 93,2°
G. Dupont[7])	Galipot	β-Pimarabietinsäure	172—173°	— 100,1°
H. Engelhardt[8])	Deutsches Fichtenharz	Sylvinsäure	168 170°	— 81,33°
H. Ritter	Deutsches Kiefernharz	Sylvinsäure	170—172°	— 104,0°

c) Säure aus dem Vakuumdestillat.

Zu ihrer Darstellung wurden 500 g Terpentin — die ursprünglich hierzu bestimmte im Vakuum mit Wasserdampf vom Terpentinöl befreite Kristallmasse (s. S. 15) ging dadurch verloren, daß die große Retorte dem Luftdruck nicht standhielt — in Aether gelöst, filtriert und aus einer großen, dickwandigen Retorte an der Oelpumpe bei 6—12 mm Quecksilberdruck destilliert. Um die Kondensation des hochsiedenden Harzes an der oberen Retortenwand (Rückfluß) einzuschränken und ein gleichmäßiges Destillieren zu ermöglichen, wurde die Retorte mit Asbestpapier umkleidet und mit einer Flamme unten, einer zweiten mehr oben umfächelt. Nach dem Terpentinöl und einer ganz unbedeutenden Zwischenfraktion ging das Harz als dicke, hellgelbe Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einem spröden Kolophonium erstarrte.

1. Fraktion, 150 g, $[\alpha]_D = -14{,}83°$
2. Fraktion, 100 g, $[\alpha]_D = -22{,}33°$
3. Fraktion, 100 g, $[\alpha]_D = -19{,}67°$.

[1]) B. **18**, 2165 [1885].
[2]) Le Moniteur Scientifique de Quesneville **22**, 217 u. 548 [1908]
[3]) J. pr. **189**, 403 [1910].
[4]) Ch. Ztg. **41**, 666 [1917].
[5]) Dissertation Göttingen 1922.
[6]) Dissertation Göttingen 1922.
[7]) Bull. [4] **29**, 727 [1921].
[8]) Dissertation Göttingen 1924.

Ein Vergleich mit der ursprünglichen Säure zeigt einen starken Rückgang in der optischen Drehung. Alle drei Fraktionen wurden im Mörser zerkleinert und innig durchmischt.

250 g verwandte ich zur fraktionierten Kristallisation. Die ermittelten Zahlen enthält Tabelle IV.

Die Säure vom Smp. 181—185° und $[\alpha]_D = -69{,}5°$ änderte nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol ihre Konstanten nicht mehr. Die Verbindung gehört zu den besonders hochschmelzenden Harzsäuren. Daß sie nicht etwa ein noch unreines Präparat der am höchsten schmelzenden (212°) Dextropimarsäure vorstellt, zeigte sowohl die Linksdrehung wie auch eine Mischprobe beider Säuren (die Dextropimarsäure erhielt ich von Herrn Prof. Wienhaus), deren Schmelzpunkt schon um 165° lag. Die folgende Tabelle VII verzeichnet die über 168° schmelzenden, meist Kolophonsäuren genannten Harzsäuren, die aus destillierten Harzen abgeschieden wurden. Die Abietinsäuren von F. Seidel[1]) und von L. Ruzicka und J. Meyer[2]) aus Hochvakuumdestillat des amerikanischen Kolophoniums schmolzen viel niedriger, ebenso die „Oelsylvinsäure" von Ferd. Schulz[3]).

Tabelle VIII.

Name des Autors	Ausgangsmaterial	Bezeichnung der Säure	Smp.	$[\alpha]_D$
Schkateloff[4])	Russ. Kiefernharz	γ-Sylvinsäure	179—180°	opt. inaktiv
Levy[5])	Amerik. Kolophonium		181—182°	—
Klason u. Köhler[6])	Fichtenharz	α-Kolophonsäure	198—199°	— 50,6°
		β-Kolophonsäure	168—173°	+ 31,76°
Leskiewicz[7])	Poln. Kiefernharz	Kolophonsäure	191—192°	— 56,13°
Johansson[8])	Amerik. Kolophonium	Abietinsäure	168—173°	— 28,60°
Virtanen[9])	Schwed. Kiefernöl	Pinabietinsäure	181—183°	— 30,65°
Ritter	Deutsches Kiefernharz	Säure des Vak. Destill.	181—185°	69,5°

Leskiewicz reinigte seine durch rasche Destillation unter gewöhnlichem Druck erhaltene „Kolophonsäure" ebenfalls über das Natriumsalz. Einen entsprechenden Versuch stellte ich mit meiner Säurefraktion C an (A und B waren inzwischen für die im

[1]) Dissertation Heidelberg 1913.
[2]) Helv. **5**, 315 [1922].
[3]) Ch. Ztg. **41**, 666 [1917].
[4]) Le Moniteur Scientifique de Quesneville **22**, 217 und 548 [1908].
[5]) Z. ang. **18**, 1739 [1905]; B. **40**, 3659 [1907]; B. **42**, 4305 [1909].
[6]) J. pr. **73**, 337 [1906].
[7]) J. pr. **189**, 403 [1910].
[8]) Ark. f. Kemi, Mineral. och. Geol., Bd. VI, Nr. 19 [1917].
[9]) A. **424**, 117 [1921].

folgenden beschriebenen chemischen Umwandlungen aufgebraucht). 16 g vom Smp. 160—165° und $[\alpha]_D = -51{,}0°$ wurden nach der bei der Sylvinsäure angegebenen Methode in das Natriumsalz übergeführt, das auch hier in langen Nadeln kristallisierte. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert, in Wasser gelöst und mit Essigsäure zerlegt, die abgeschiedene freie Säure in Methylalkohol gelöst und beim Erkalten in Kristallspießen erhalten, deren Smp. 166—169° und $[\alpha]_D = -98{,}0°$ sich beim Umkristallisieren nicht mehr änderte. Die Säure dieser Fraktion war also von der vorher beschriebenen Sylvinsäure nicht verschieden.

III. Hydrierungen.

1. Messende Hydrierung der „A-Fraktionen"

a) der ursprünglichen Säure (unabsichtlich isomerisiert).

Um die Zahl der Aethylenbindungen in der Molekel an den reinen gutkristallisierten A-Fraktionen festzustellen, bediente ich mich der Wasserstoffanlagerung mit Palladiumtierkohle als Katalysator, bei deren Darstellung durch vielfaches Auswaschen mit Wasser für die vollständige Entfernung der entstandenen Salzsäure gesorgt wurde.

3 g ($^1/_{100}$ Mol) der in 30 ccm Alkohol gelösten Fraktion A^7 vom Smp. 168—171° und $[\alpha]_D = -105{,}33°$ nahmen bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck innerhalb 2 Stunden 450 ccm Wasserstoff auf. Nach nochmaliger Katalysatorzugabe wurden weitere 50 ccm absorbiert; dann war die Hydrierung beendet. Für die Aufnahme von zweimal $^1/_{100}$ Mol Wasserstoff an $^1/_{100}$ Mol Säure sind theoretisch 448 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm nötig; rechnet man für die herrschenden Bedingungen 10% hinzu[1]), so sind 493 ccm erforderlich.

Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung eingeengt. Es kristallisierten 2 g einer Tetrahydrosäure vom Smp. 169—172° und $[\alpha]_D = +31{,}5°$ aus, die in Sodalösung gegen Permanganat eine Zeitlang beständig war und sich durch Umkristallisieren aus Methylalkohol zerlegen ließ in

Fraktion	A,	Smp. 179—180°;	$[\alpha]_D = +8{,}0°$
„	B,	„ 173—175°;	$[\alpha]_D = +26{,}6°$
„	C,	„ 150—155°;	$[\alpha]_D = +77{,}0°$

[1]) Durchschnittswert, vgl. H. Wienhaus, Habilitationsschrift Göttingen 1914.

Aus der einheitlichen, stark nach links drehenden Säure war also bei der Hydrierung ein Gemisch von rechtsdrehenden Tetrahydrosäuren entstanden, die teils höher, teils niedriger als die Ausgangssäure schmolzen. Die Fraktion A machte die Hauptmenge aus und bildete schöne lange Nadeln. Eine Probe von ihr wurde analysiert.

0,0557 g Subst.: 0,1604 g CO_2; 0,0564 g H_2O
$C_{20}H_{30}O_2$ Ber. C 79,47; H 10,00
$C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,88; H 10,60
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37; H 11,19
Gef. C 78,56; H 11,33.

b) der Sylvinsäure.

Von der Fraktion A^6 (Smp. 168—171°, $[\alpha]_D = -102{,}0°$) wurden 5,4 g in 40 ccm Alkohol gelöst und unter den vorher gewählten Bedingungen mit Palladium-Tierkohle hydriert. Nach mehrmaliger Katalysatorzugabe war bei einer Aufnahme von 920 ccm Wasserstoff die Hydrierung beendet. Für zwei Aethylenbindungen pro Molekel und die herrschenden Bedingungen berechneten sich 884 ccm. Die Säure aus dem Filtrat des Enteninhalts zeigte sich gegen Permanganat gesättigt, wurde aus Methylalkohol umkristallisiert und dadurch folgendermaßen zerlegt:

Fraktion A, Smp. 175—177°, $[\alpha]_D = +20{,}0°$
„ B, „ 160—164°, $[\alpha]_D = +41{,}6°$
„ C, „ 152—153° —

Auch hier resultierten also aus der einheitlichen stark linksdrehenden Sylvinsäure rechtsdrehende Tetrahydrosäuren von teilweise höherem und teilweise niedrigerem Schmelzpunkt gegenüber der unhydrierten Säure. Auch hier bildete Fraktion A die Hauptmenge. Die Nadeln waren von denen des Hydrierungsproduktes nicht zu unterscheiden. Mischproben beider Präparate hatten den unveränderten Schmelzpunkt.

Analyse der Fraktion A:

0,0939 g Subst.: 0,2701 g CO_2; 0,0921 g H_2O
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37; H 11,19
Gef. C 78,47; H 10,98

c) der Säure des Vakuumdestillates.

6,04 g (= $^2/_{100}$ Mol) von Fraktion A^6 (Smp. 181—185°, $[\alpha]_D = -69{,}5°$) nahmen, in gleicher Weise hydriert, insgesamt 1050 ccm Wasserstoff auf. Die theoretische Menge für $^2/_{100}$ Mol bei

2 Aethylenbindungen pro Molekel, vermehrt um 10%, beträgt 986 ccm. Nach mehrfachem Umkristallisieren des Produktes erhielt ich

Fraktion A, Smp. 168—171°, $[\alpha]_D = +26{,}33°$
„ B, „ 160—164°, $[\alpha]_D = +47{,}67°$
„ C, „ 157—161° —

Wegen der großen Aehnlichkeit dieser Fraktion A mit den entsprechenden Fraktionen aus der hydrierten „ursprünglichen Säure" und der Tetrahydrosylvinsäure wurden mit ihnen Mischproben gemacht; es war keine Depression wahrzunehmen. Verbrennung der Fraktion A:

0,1596 g Subst.: 0,4594 CO_2; 0,1565 g H_2O
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37; H 11,19;
Gef. C 78,53; H 10,97.

Da die unhydrierte Säure aus dem Vakuumdestillat so viel höher schmilzt als die Sylvinsäure, so überrascht es zunächst, daß die schwerstlöslichen Anteile der Hydrierungsprodukte miteinander übereinstimmen. Dieses Ergebnis wird aber zur selbstverständlichen Folge, wenn die Säure des Vakuumdestillates sich von der Sylvinsäure nur durch die Lage der Aethylenbindung, nicht aber im Kohlenstoffskelett unterscheidet.

2. Messende Hydrierung der Rohsäuren.

a) Ursprüngliche Säure.

1. Versuch. Von der Kristallmasse, die durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck vom Terpentinöl befreit war, nahmen 100 g in alkoholischer Lösung in Gegenwart salzsäurefreier Palladiumtierkohle insgesamt 9,5 l Wasserstoff auf. Für das Verhältnis 1 Mol Wasserstoff zu 1 Mol Säure berechnen sich auf 100 g 7,46 l; ein Zuschlag von 10% für die herrschenden Bedingungen ergibt 8,2 l Wasserstoff. Die 15% Ueberschuß der tatsächlich absorbierten Gasmenge schreibe ich der Gegenwart von Terpentinöl zu, das der nicht umkristallisierten Harzsäure stark anhaftet. Diese wirklich schonend behandelte ursprüngliche Säure verhält sich unter den gewählten milden Bedingungen der Katalyse wie eine nur einfach ungesättigte, demnach tetrazyklische Verbindung $C_{20}H_{30}O_2$.

Die Lösung wurde vom Katalysator abgegossen und eingeengt, die Säure dann aus Aether mehrfach umkristallisiert (Methylalkohol löste außerordentlich schwer).

Tabelle IX.

Fraktion	Smp.	$[\alpha]_D$[1])
A	240—242°	+ 15,0°
B	195—200°	+ 11,67°
C	156—161°	+ 21,0°
D	145—149°	+ 28,33°
E	130—135°	+ 33,33°

Fraktion A und B behielten, mit einer von Prof. Wienhaus hydrierten Dextropimarsäure aus französischem Kolophonium (Smp. 240—242°) gemischt, ihren Schmelzpunkt bei. Die Analyse der Fraktion B entspricht der Formel der Dihydrosäure:

0,1086 g Subst.: 0,3140 g CO_2; 0,1050 g H_2O
$C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,88; H 10,60
Gef. C 78,90; H 10,82.

2. Versuch 6 g von der Fraktion A, die aus der in Aceton gelösten ursprünglichen Harzsäure abgeschieden war (Smp. 139 bis 143° und $[\alpha]_D$ -104,5°, s. S. 20, Tabelle V) absorbierten in alkoholischer Lösung beim Schütteln mit salzsäurefreier Palladium-Tierkohle insgesamt 500 ccm Wasserstoff, während die für eine Doppelbindung erforderliche Menge + 10% = 493 ccm beträgt. Weitere 3 g Substanz, die wieder kalt in Alkohol gelöst und zu der bereits hydrierten Säurelösung hinzugegeben wurden, nahmen noch 270 ccm Wasserstoff auf. Die theoretische Gesamtmenge für 3 g berechnet sich zu 246 ccm.

Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, eingeengt, und die hydrierte Säure aus Methylalkohol umkristallisiert. Sie hatte den Smp. 162—167° und ein $[\alpha]_D$ = + 48,33°. Die Verbrennung stimmte sehr gut auf die Dihydrosäure $C_{20}H_{32}O_2$:

0,1254 g Subst.: 0,3630 g CO_2; 0,1188 g H_2O
$C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,88; H 10,60
Gef. C 78,97; H 10,60.

Ruzicka[2]) schreibt den ursprünglichen Harzsäuren (außer Dextropimarsäure) zwei Doppelbindungen zu. Er verwendete als

[1]) Zur optischen Bestimmung wurden jeweils wegen der Schwerlöslichkeit nur 0,2 g auf 10 ccm in Aether gelöst.
[2]) Helv. **5**, 315 [1922].

Katalysator Platinmohr, bereitet nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz[1]), beobachtete zunächst Aufnahme von $1^2/_3$ Mol Wasserstoff und mußte dann, um völlige Hydrierung zur Tetrahydrosäure zu erzielen, zum Schluß die Temperatur erhöhen. Somit schien zwischen Palladium-Tierkohle und Platinmohr ein Unterschied in der Wirksamkeit zu sein. Ich fand das beim folgenden Versuch bestätigt.

3. Versuch. Ich löste 3 g ($^1/_{100}$ Mol) der mit Palladium-Tierkohle vorhydrierten Säure (Smp. 162—167°, $[\alpha]_D = +48{,}33°$) kalt in reinem Essigester und hydrierte mit Platinmohr als Katalysator weiter. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbierte die Lösung 175 ccm $= ^2/_3$ von $^1/_{100}$ Mol Wasserstoff, dann mußte nach dem Aktivieren mit Luftsauerstoff erst auf 40—50° erwärmt werden, ehe noch weitere 90 ccm $= ^1/_3$ von $^1/_{100}$ Mol Wasserstoff aufgenommen wurden. Die so erhaltene Tetrahydrosäure hatte nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester den Smp. 205 bis 210° und $[\alpha]_D = +40{,}0°$ (0,1 g Subst. auf 10 ccm in Aether gelöst, $\alpha_D = +0°\,24'$)

0,1234 g Subst.: 0,3550 g CO_2, 0,1201 g H_2O —
0,1067 g Subst.: —, 0,1066 g H_2O
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37, H 11,19
Gef. C 78,48 — H 10,89, 11,18.

4. Versuch. Ich hydrierte nun 30 g ($^1/_{10}$ Mol) der nach der Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck erhaltenen und in 120 ccm reinem Essigester gelösten Kristallmasse sofort mit Platinmohr. Bei normalen Bedingungen wurden zunächst 4100 ccm, d. i. $1^2/_3$ von $^1/_{10}$ Mol für die herrschenden Bedingungen, dann nach Erwärmen auf 40—50° weitere 1000 ccm addiert. Der letztere Wert ist etwas höher als $^1/_3$ von $^1/_{10}$ Mol, was vielleicht seinen Grund nur in dem Dampfdruck des Lösungsmittels hat. Einmal aus Essigester umkristallisiert, hatte die Säure den Smp. 227—232° und ein $[\alpha]_D = +30{,}0°$ (0,1 g auf 10 ccm in Aether, $\alpha_D = +0°\,18'$)

0,1153 g Subst.: 0,3324 g CO_2, 0,1126 g H_2O
$C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,88, H 10,60
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37, H 11,19
Gef. C 78,65, H 10,93.

Der hohe Schmelzpunkt und die Analyse weisen darauf hin, daß in dieser schwerlöslichen Fraktion (etwa 3 g) Dihydrodextro-

[1]) B. **54**, 113 [1921].

pimarsäure (vgl. Hydrierung unter Druck, S. 30) angereichert ist. Die einfach ungesättigte Dextropimarsäure tritt aber an Menge gegen die anderen Harzsäuren im Kiefernharz sehr zurück, sonst hätte nicht soviel Wasserstoff aufgenommen werden können. Es erhebt sich die Frage, ob die ursprüngliche Harzsäure, neben der einen Aethylenbindung, welche sich bei der Palladiumhydrierung zeigt, einen labilen Ring enthält, der schon unter den Bedingungen der Platinkatalyse aufgesprengt wird, wofür unter anderem ein Beispiel im trizyklischen α-Santalol nach F.W.Semmler und F. Risse[1]) vorliegt, oder von vornherein schon eine zweite schwerer hydrierbare Aethylenbinduug. Es sei bemerkt, daß auch Johansson (Abietinsäure), Aschan und Virtanen (Pinabietinsäure), ferner H. Lambrecht, H. Engelhardt (Fichtenharzsäure), K. Quandel und K. Senge (Säuren aus amerikanischem bzw. französischem Kolophonium) bei der Hydrierung nicht isomerisierter Säuren nur zu Dihydroverbindungen gelangten, und daß nach Virtanen und nach Quandel die Mol.-Refraktion der Methylester auf einen Dreiring hinweist. Um Klarheit in dieser Frage zu gewinnen, untersuchte ich das Verhalten der ursprünglichen Harzsäure gegen andere Addenden (Sauerstoff aus Benzopersäure und Ozon, s. S. 35 und 37).

b) Sylvinsäure.

30 g rohe Sylvinsäure vom Smp. 153—160° und $[\alpha]_D$ = — 59,66°, die in reinem Merckschen Eisessig gelöst wurden, nahmen mit Palladium-Tierkohle als Katalysator 5,2 l Wasserstoff auf. Die für 2 Aethylenbindungen berechnete Menge Wasserstoff + 10% beträgt 4,93 l. Nach dem Einengen der vom Katalysator befreiten Lösung schied sich bald die hydrierte Säure aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aether den Smp. 167—171° und $[\alpha]_D$ = + 22,67° (0,25 g auf 10 ccm in Aether, α_D = + 0° 34′) zeigte.

0,0999 g Subst.: 0,2874 g CO_2, 0,0991 g H_2O
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37, H 11,19
Gef. C 78,48, H 11,10.

c) Säure aus dem Vakuumdestillat.

100 g vom Gesamtdestillat wurden in Aethylalkohol gelöst und mit Palladium-Tierkohle bei gewöhnlichen Bedingungen hydriert. 17,0 l Wasserstoff wurden aufgenommen, während die theoretische Menge + 10% bei Annahme zweier Aethylenbindun-

[1]) B. **46**, 2306 [1913].

gen 16,43 l ausmacht. Aus der vom Katalysator abfiltrierten und eingeengten Lösung kristallisierte die hydrierte Säure, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aether folgendermaßen zerlegt wurde:

Tabelle X.

Fraktion	Smp.	$[\alpha]_D$
A	205—210°	+ 16,0°
B	180—185°	+ 24,0°
C	175—179°	+ 23,33°
D	165—168°	+ 31,33°

Die Zahlen von der Verbrennung der Fraktion A stimmten auf die Tetrahydrosäure:

0,1028 g Subst.: 0,2956 g CO_2, 0,1008 g H_2O
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37, H 11,19
Gef. C 78,44, H 10,97.

3. Hydrierung der Rohsäuren unter starkem Druck und fraktionierte Kristallisation der Produkte.

a) Ursprüngliche Säure.

200 g von der Kristallmasse, die durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck von Terpentinöl möglichst befreit war, wurden in Alkohol gelöst und mit salzsäurefreier Palladium-Tierkohle bei 100 Atmosphären Druck im Schüttelautoklav hydriert. Da das Produkt noch ungesättigt war, so wurde frischer Katalysator zugesetzt und die Hydrierung unter gewöhnlichen Bedingungen zu Ende geführt, d. h. bis eine Probe sich gegen Permanganat beständig erwies. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Einengen Kristalle ab vom Smp. 160 bis 164° und $[\alpha]_D$ = + 10,0°. Sie wurden mit Hilfe von Aether zerlegt in:

Fraktion A, Smp. 218—221°, $[\alpha]_D$ = + 15,83°, 10 g
„ B, „ 186—189°, $[\alpha]_D$ = + 16,67°, 10 g
„ C, „ 140—145°, $[\alpha]_D$ = + 16,67°, 18 g.

Verbrennung von Fraktion A:

0,1155 g Subst.: 0,3343 g CO_2, 0,1103 g H_2O
$C_{20}H_{32}O_2$ Ber. C 78,88, H 10,60
Gef. C 78,96, H 10,69.

Der hohe Schmelzpunkt der Fraktion A ließ auf die Anwesenheit von Dihydrodextropimarsäure schließen. Eine Mischprobe mit einer von Herrn Prof. Wienhaus dargestellten Dihydrodextropimarsäure ergab keine Depression. Das Natriumsalz dieser Fraktion schied sich aus Wasser amorph ab, war also für eine Fraktionierung wenig geeignet. Diese gelang aber durch mehrfaches Umkristallisieren der freien Säure aus Eisessig. Die schließlich erhaltene Säure schmolz bei 239—242° und hatte $[\alpha]_D = +33{,}33°$ (0,1 g auf 10 ccm in Aether, α_D $+0°20'$); die von Tschugaeff und Teearu[1]) dargestellte Dihydrodextropimarsäure hatte den Smp. 240—242° und $[\alpha]_D$ $+19{,}43°$ (in Alkohol).

b) Sylvinsäure.

Aehnlich wie die ursprüngliche Säure hydrierte ich 200 g rohe Sylvinsäure (Smp. 153—160°, $[\alpha]_D$ — 59,66°) mit Palladium-Tierkohle in einer Alkohol-Aethermischung bei 60—70 Atmosphären Druck. Sobald eine herausgenommene Probe in Sodalösung gegen Permanganat längere Zeit beständig war, filtrierte ich vom Katalysator ab, engte die Lösung ein und kristallisierte die abgeschiedene Säure mehrfach aus Aether um.

Fraktion A, Smp. 185—187°, $[\alpha]_D = +17{,}0°$
„ B, „ 165—170°, $[\alpha]_D = +22{,}67°$
„ C, „ 156—159°, $[\alpha]_D = +28{,}67°$.

Von Fraktion A wurde eine Analyse gemacht:

0,1034 g Subst.: 0,2972 g CO_2, 0,1022 g H_2O
$C_{20}H_{34}O_2$ Ber. C 78,37, H 11,19
Gef. C 78,41, H 11,06.

Der Schmelzpunkt wurde wiederum durch Zumischung von hydrierter Dextropimarsäure nicht erniedrigt, und es gelang mir auch hier durch vielfaches Umkristallisieren aus Eisessig schließlich Dihydrodextropimarsäure vom Smp. 239—242° und $[\alpha]_D$ $+31{,}67°$ (0,1 g auf 10 ccm in Aether, α_D $+0°19'$) zu erhalten.

IV. Untersuchung der Methylester.

1. aus den A-Fraktionen der

a) „Ursprünglichen Säure“ (unabsichtlich isomerisiert.)

3 g der Fraktion B^8 von der fraktionierten Kristallisation mit dem Smp. 167—171° und $[\alpha]_D = -102{,}5°$ wurden in trocknem

[1]) B. **46**, 1769 [1913].

Aether gelöst und mit Diazomethan, das nach H. v. Pechmann[1]) dargestellt wurde und im Aetherdampf überdestillierte, bei Zimmertemperatur umgesetzt. Nachdem die stürmische Stickstoffentwicklung aufgehört hatte und von geringen weißlichen Flocken abfiltriert war, wurde die Lösung vorsichtshalber noch mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, um etwa vorhandene nicht umgesetzte Säure zu entfernen, danach der Aether abdestilliert. Es blieb ein farbloses zähflüssiges Oel zurück.

$d_4^{20} = 1{,}0469$, $n_D^{20} = 1{,}5286$, Mol. Refr. Gef. = 93,12
für $C_{21}H_{32}O''O{<}F_2$ Ber. = 93,295
für $C_{21}H_{32}O''O{<}F$ Dreiring (0.71) Ber. = 92,275
Unverdünnt: $[\alpha]_D = -83{,}50^0$, $\alpha_D = -87{,}43^0$
In Lösung: $[\alpha]_D = -82{,}83^0$
(1,00 g auf 10 ccm in Aether, $\alpha_D = -8^0\,17'$)

0,0818 g Subst.: 0,2397 g CO_2, 0,0743 g H_2O
$C_{21}H_{32}O_2$ Ber. C 79.69, H 10,2
Gef. C 79,94, H 10,16.

b) Sylvinsäure.

Ebenso verwandelte ich 3 g der Fraktion B^7 der Sylvinsäure vom Smp. 166—170° und $[\alpha]_D = -100{,}5^0$ in den Methylester.

$d_4^{20} = 1{,}0501$, $n_D^{20} = 1{,}53029$, Mol. Refr. Gef. 93,07
für $C_{21}H_{32}O''O{<}F_2$ Ber. 93,298
Unverdünnt: $[\alpha]_D = -72{,}0^0$, $\alpha_D = -75{,}61^0$
In Lösung: $[\alpha]_D = -69{,}8$
(1,00 g auf 10 ccm in Aether $\alpha_D = -6^0 59'$)

An einem anderen Präparat aus Sylvinsäure vom Smp. 167—171° und $[\alpha]_D = -98{,}0^0$ fand ich $[\alpha]_D = -93{,}0^0$ ($\alpha_D = -93^0 00'$)

0,0970 g Subst.: 0,2841 CO_2, 0,0882 g H_2O
$C_{21}H_{32}O_2$ Ber. C 79,69, H 10,2
Gef. C 79,90, H 10,17

c) Säure aus dem Vakuumdestillat.

Der in gleicher Weise aus der Fraktion A^6 des Vakuumdestillates dargestellte Ester wies folgende Daten auf:

$d_4^{20} = 1{,}0469$; $n_D^{20} = 1{,}52943$, Mol. Refr. Gef. 93,23
für $C_{21}H_{32}O''O{<}F_2$ Ber. 93,298

[1]) B. 28, 855 [1895].

Unverdünnt: $[\alpha]_D = -53{,}50^0$, $\alpha_D = -56{,}01^0$
In Lösung: $[\alpha]_D = -49{,}83^0$,
(1,00 g auf 10 ccm in Aether, $\alpha_D = -4^0\,59'$)

0,1453 g Subst.: 0,4229 g CO_2, 0,1340 g H_2O
$C_{21}H_{32}O_2$ Ber. C 79,69, H 10,2
Gef. C 79,40, H 10,32

Bisher zeigten diese drei Methylester keine Neigung zu kristallisieren. Auch der später aus der reinsten Sylvinsäure (Smp. 170—172° und $[\alpha]_D = -104{,}0^0$) hergestellte Ester behielt seine ölige Konsistenz bei. Nach der Molekularrefraktion ist kein Zweifel, daß die drei Säuren 2 Aethylenbindungen in der Molekel haben.

2. Methylester aus den Hydrierungsprodukten der

a) Ursprünglichen Säure.

4 g der Fraktion C (Smp. 140—145° und $[\alpha]_D = +16{,}67^0$) von der Druckhydrierung wurden auf die vorher beschriebene Weise verestert.

$d_4^{20} = 1{,}0360$, $n_D^{20} = 1{,}51734$, Mol. Refr. Gef. 93,02
für $C_{21}H_{34}O''O<$ Dreiring (0,71) Ber. 92,74
$[\alpha]_D = +3{,}83^0$ (1,00 g auf 10 ccm in Aether, $\alpha_D = +0^0 23'$)

0,1127 g Subst.: 0,3262 g CO_2, 0,1078 g H_2O
$C_{21}H_{34}O_2$ Ber. C 79,17, H 10,76
Gef. C 78,96, H 10,70

b) Sylvinsäure

1. Versuch. Von dem aus der Fraktion C (Smp. 156—159°, $[\alpha]_D = +28{,}67^0$) bekommenen Ester ermittelte ich

$d_4^{20} = 1{,}0208$, $n_D^{20} = 1{,}51139$; Mol. Refr. Gef. 94,23
für $C_{21}H_{36}O_2$ Ber. 94,09
$[\alpha]_D = +21{,}17^0$ (1,00 g auf 10 ccm in Aether, $\alpha_D = +2^0 07'$)

0,1525 g Subst.: 0,4402 g CO_2, 0,1510 g H_2O
$C_{21}H_{36}O_2$ Ber. C 78,69, H 11,33
Gef. C 78,75, H 11,08

2. Versuch. Wohlkristallisierte Methyl- und Aethylester sind von der Dextropimarsäure beschrieben worden. Die bisher dargestellten Ester aller anderen Harzsäuren aber waren amorph,

auch die festen Produkte, welche H. P. Kaufmann und M. Friedebach[1]) aus abietinsaurem Silber mit Cetyl- und Myricyljodid gewannen. Offenbar müssen die Harzsäuren sehr rein sein, damit ihre Ester kristallisieren. Meine Tetrahydrosylvinsäure vom Smp. 175—177° und $[\alpha]_D$ = +20,0° erfüllte dieses Kriterium. Ihr Methylester, der bisher nur als Oel erhalten werden konnte, erstarrte nach längerem Stehen in der Kälte kristallinisch; er hatte den Erweichungspunkt 32—33° und ein $[\alpha]_D$ = +22,67° (0,25 g auf 10 ccm in Aether, α_D = +0° 34′)

0,1083 g Subst.: 0,3126 g CO_2, 0,1099 g H_2O
$C_{21}H_{36}O_2$ Ber. C 78,69, H 11,33
Gef. C 78,74, H 11,36

c) Säure des Vakuumdestillates.

Ich veresterte 4 g der Fraktion C vom Smp. 175—179° und $[\alpha]_D$ = +23,83°.

d_4^{20} = 1,0296, n_D^{20} = 1,51505; Mol. Refr. Gef. 93,85
für $C_{21}H_{36}O''O<$ Ber. 94,23
für $C_{21}H_{34}O''O<\triangle$ Ber. 92,74
$[\alpha]_D$ = +18,33° (1,00 g auf 10 ccm in Aether α_D = +1° 50′)
0,1053 g Subst.: 0,3041 g CO_2, 0,1083 g H_2O
$C_{21}H_{36}O_2$ Ber. C 78,69, H 11,33
Gef. C 78,79, H 11,51

3.) Methylester der Dihydrodextropimarsäure.

1. Versuch. Bisher ist ein Ester dieser Säure[2]) noch nicht dargestellt worden. 3 g der Dihydrodextropimarsäure (Smp. 239—242° und $[\alpha]_D$ = +33,33°), die ich aus der unter Druck hydrierten ursprünglichen Säure erhalten hatte, setzte ich mit Diazomethan um. Nach dem Abdestillieren des Aethers erstarrte der Rückstand völlig kristallinisch. Er ließ sich aus Methylalkohol umkristallisieren und bildete dann lange Nadeln. Diese zweifellos einheitliche Verbindung schmolz bei 79° und hatte $[\alpha]_D$ = +14,17°

0,0893 g Subst.: 0,2597 g CO_2, 0,0868 g H_2O
$C_{21}H_{34}O_2$ Ber. C 79,17, H 10,76
Gef. C 79,33, H 10,88

[1]) B. **55**, 1508 [1922].
[2]) Vgl. die Arbeiten von Tschugaeff und Teearu B. **46**, 1769 [1913] u. Ruzicka und Balas, Helv. **6**, 677 [1923].

2. Versuch. Auch die aus Fraktion A der unter Druck hydrierten rohen Sylvinsäure abgeschiedene Dihydrodextropimarsäure (s. S. 31) führte ich in den Methylester über. Das erhaltene, farblose Oel kristallisierte auch hier beim Erkalten in feinen Nadeln und wies nach mehrmaligem Umkristallisieren den Smp. 80° und $[\alpha]_D = +13{,}33°$ auf.

0,1231 g Subst.: 0,3578 g CO_2, 0,1193 g H_2O
$C_{21}H_{34}O_2$ Ber. C 79,17, H 10,76
Gef. C 79,29, H 10,84

V. Anlagerung von Sauerstoff mittels Benzopersäure an die Ester der

a) Ursprünglichen Säure.

Die Benzopersäure ist geeignet, an Aethylenbindungen nach dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH + >C{=}C< = C_6H_5 \cdot COOH + >C\!\!<\!\!\!

0,1491 g Subst.: 0,3924 g CO_2, 0,1185 g H_2O
$C_{21}H_{32}O_3$ Ber. C 75,85, H 9,708
$C_{21}H_{32}O_4$ Ber. C 72,37, H 9,26
Gef. C 71,80, H 8,894

Nach der Analyse sind in die Molekel des Esters 2 Atome Sauerstoff eingetreten. Da der gleiche Ester, worüber im nächsten Abschnitt näher berichtet wird, pro Molekel nur 1 Mol. Ozon und, wie schon gezeigt wurde, auch die zugehörige freie Säure unter der Wirkung von Palladium nur 1 Mol. Wasserstoff anlagert, so muß man folgern, daß bei der Reaktion mit Benzopersäure durch die entstandene Benzoesäure eine zweite Aethylenbindung in der Molekel des Esters geschaffen worden, die ursprüngliche Säure demnach gegen umlagernde Einflüsse sehr empfindlich ist

b) Sylvinsäure.

Ich verwandte 4 g Methylester von α_D — — 93,0° aus Sylvinsäure vom Smp. 167—171° und $[\alpha]_D$ — 98,0°. Seine Chloroformlösung wurde in gleicher Weise mit 83 ccm von der im vorigen Versuch verwandten Benzopersäurelösung umgesetzt. Das hinterbliebene Oel wurde wieder von einem in Petroläther unlöslichen Anteil befreit, dann verbrannt:

0,1305 g Subst.: 0,3433 g CO_2, 0,1028 g H_2O
$C_{21}H_{32}O_4$ Ber. C 72,37, H 9,26
Gef. C 71,77, H 8,815

c) Säure aus dem Vakuumdestillat.

Zunächst wurde die B-Fraktion der Säure vom Smp. 168—173° und $[\alpha]_D = -68,33°$ mehrfach aus Methylalkohol umkristallisiert, bis sie den Smp. 175—178° und ein $[\alpha]_D = -70,0°$ aufwies. 4 g des aus dieser Säure gewonnenen Esters, der α_D — — 63,67° zeigte, behandelte ich auf die im Vorhergehenden beschriebenen Weise mit 83 ccm der Benzopersäurelösung, und reinigte auch hier das Produkt mit Petroläther.

0,0990 Subst.: 0,2617 g CO_2, 0,0801 g H_2O
$C_{21}H_{32}O_4$ Ber. C 72,37, H 9,260
Gef. C 72,11, H 9,054

Die Ester der Sylvinsäure und der Säure des Vakuum-Destillates, zeigen also in der Molekel 2 mit aktivem Sauerstoff reagierende Aethylenbindungen.

VI. Anlagerung von Ozon an den Ester der ursprünglichen Säure.

Zu einem neuen Versuche gewann ich durch Absaugen des flüssigen Anteils vom Terpentin ($[\alpha]_D = -46{,}5^0$ in Aether), Lösen der weißen mehligen Harzsäure in kaltem Aceton und Einengen der Lösung ohne Erwärmung im Vakuum körnig kristallisierte ursprüngliche Harzsäure vom Smp. 134—137° und $[\alpha]_D = -97{,}0^0$. Der mit Diazomethan daraus bereitete Methylester ($\alpha_D = -67{,}73^0$) wurde in leichtsiedendem Petroläther, der eigens mit rauch. Schwefelsäure von ungesätt. Anteilen befreit war, **3** Stunden hindurch unter Eiskühlung mit gewaschenem Ozon (etwa zweiproz.) behandelt. Einen Teil der hellgelben zähen Abscheidung brachte ich gleich in ein Schiffchen für die Verbrennung und entfernte den anhaftenden Petroläther möglichst gründlich im Vakuumexcikkator.

0,1371 g Subst.: 0,3537 g CO_2 —
0,8520 g Subst.: 0,2201 g CO_2, 0,0720 g H_2O
$C_{21}H_{32}O_2 \cdot O_3$ Ber. C 69,2, H 8,854
Gef. C 70,38, 70,48, H —, 9,456.
$C_{21}H_{34}O_2O_6$ Ber. C 60,84, H 8,27.

VII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der Terpentin der deutschen Kiefer besteht zu etwa 80% aus stark linksdrehender Harzsäure und etwa 20% rechtsdrehendem Terpentinöl, das den physikalischen Daten nach viel d — α — Pinen enthält.

2. Die ursprüngliche Harzsäure gibt, ohne Erwärmung aus Methylalkohol oder Aceton wieder abgeschieden, als schwerst löslichen Anteil körnige Kristalle vom Smp. 139—143° und $[\alpha]_D = -104{,}5^0$. Sie enthält auch schwächer links- oder rechtsdrehende Anteile.

3. Nicht nur Einwirkung stärkerer Säure, sondern schon fortgesetzte fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol wandelt die ursprüngliche Harzsäure in die weit besser kristallisierende, offenbar einheitliche erst bei 170° schmelzende und ebenfalls stark linksdrehende ($[\alpha]_D = -105{,}3^0$ im Maximum) Sylvinsäure um.

4. Das Vakuumdestillat der ursprünglichen Säure gibt, fortgesetzt aus Methylalkohol umkristallisiert, schließlich eine ebenfalls wohl einheitliche, in feinen Nadeln kristallisierte Säure mit dem hohen Schmelzpunkt 181—185° und einem $[\alpha]_D = -69{,}5°$.

5. Die Natriumsalze sowohl der Sylvinsäure als auch der Säure des Vakuumdestillates kristallisierten aus absolutem Alkohol in langen Nadeln.

6. Die nicht isomerisierte ursprüngliche Säure addierte in Gegenwart von Palladium-Tierkohle pro Molekel nur 2 Atome Wasserstoff, mit Platinmohr hingegen wurde, wie dies Ruzicka an anderen Harzsäuren schon ermittelt hat, bei gewöhnlicher Temperatur zunächst die $1^2/_3$ Mol. und bei leichtem Erwärmen weiterhin die $^1/_3$ Mol. entsprechende Menge Wasserstoff angelagert.

7. Die Sylvinsäure und die Säure aus dem Vakuumdestillat nahmen bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle pro Molekel gleich 4 Atome Wasserstoff auf und ergaben Tetrahydroverbindungen $C_{20}H_{34}O_2$, die in der Kristallform, im Schmelzpunkt und Drehungsvermögen nahezu übereinstimmten und deren Mischung keine Schmelzpunktserniedrigung hervorrief. Die höchstschmelzende Säure des Vakuumdestillates hat also dasselbe Kohlenstoffskelett, wie die Sylvinsäure und unterscheidet sich von ihr nur durch die Lage der Doppelbindungen.

8. Aus den höchstschmelzenden Fraktionen der unter Druck hydrierten ursprünglichen Säure und Rohsylvinsäure ließ sich durch weiteres Umkristallisieren Dihydrodextropimarsäure $C_{20}H_{32}O_2$ vom Smp. 242° gewinnen. Daraus geht hervor, daß im Kiefernterpentin Dextropimarsäure enthalten ist, die an Menge gegen die linksdrehende Säure zurücktritt und darum aus unhydriertem Säuregemisch nicht durch bloßes Umkristallisieren gewonnen werden kann, wie es beim Galipot möglich ist.

9. Die Molekularrefraktionen der Methylester aus reiner Sylvinsäure und hochschmelzender Säure des Vakuumdestillates bestätigen die Annahme zweier Aethylenbindungen in den Molekeln. Dagegen stimmt die Molekularrefraktion des Esters der Dihydroverbindung $C_{20}H_{32}O_2$ aus ursprünglicher Harzsäure am besten auf einen Dreiring.

10. Aus der Dihydrodextropimarsäure bekam ich den bisher noch hicht dargestellten wohlkristallisierten Methylester vom Smp. 79° und $[\alpha]_D = +14{,}17°$.

11. Auch den Methylester der reinen Tetrahydrosylvinsäure erhielt ich zum ersten Mal kristallin; er hatte den Erweichungspunkt 32—33° und ein $[\alpha]_D = +22{,}67°$.

12. Die Ester der ursprünglichen Säure, der Sylvinsäure und der Säure des Vakuumdestillates lagerten beim Erwärmen ihrer Lösung mit Benzopersäure pro Molekel 2 Atome Sauerstoff an. Es muß dahingestellt bleiben, ob dabei im Ester der ursprünglichen Harzsäure unter der Wirkung der entstandenen Benzoesäure ein labiler Ring gelöst und dadurch erst die zweite Aethylenbindung geschaffen worden ist.

13. Der Methylester der ursprünglichen Säure gab bei längerem Einleiten von Ozon ein Monozonid $C_{21}H_{32}O_2 \cdot O_3$. Die Erfahrungen bei der Hydrierung und Ozonisation stützen die Ansicht, daß die linksdrehende Harzsäure des Terpentins einfach ungesättigt ist, einen sehr leicht zu einer zweiten Aethylenbindung isomerisierbaren Ring enthält, also gleich der sie begleitenden Dextropimarsäure, welche auch andere Autoren als nur einfach ungesättigt angesprochen haben, eine tetracyklische Verbindung vorstellt; nur ist die Dextropimarsäure gegen isomerisierende Einflüsse ungleich beständiger.

Lebenslauf.

Ich, Hans, Wilhelm, Oskar, Albin Ritter wurde am 16. Mai 1900 in Ilmenau in Thür. als Sohn des Rektors Dr. phil. Richard Ritter geboren. Zunächst besuchte ich die Bürgerschule in Auma in Thür. und trat dann Ostern 1910 in die Oberrealschule zu Jena ein, die ich im Juni 1918 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Nach meiner Entlassung aus dem Heeresdienst studierte ich in Jena, München und Göttingen Chemie, Physik und Physikalische Chemie und führte an der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Wienhaus die vorliegende Doktorarbeit aus.

Während des Studiums nahm ich an den Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten teil:

In Jena: Kaufmann, Knorr, Linck, Pauli, Wien.
In München: Dieckmann, Fajans, Paul, Pummerer.
In Göttingen: Borsche, Frank, Gudden, Pohl, Tammann, Wienhaus, Windaus.

Ich bin allen meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Wienhaus für die freundliche Unterstützung und Anteilnahme bei der Ausführung vorliegender Arbeit zu großem Danke verpflichtet.